

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-216186

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 53/02	LLY			
25/04	LDX			
51/04	LKY			

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-9928  
(22)出願日 平成6年(1994)1月31日

(71)出願人 000003296  
電気化学工業株式会社  
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号  
(72)発明者 戸谷 英樹  
千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社千葉工場内  
(72)発明者 村岡 正章  
千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社千葉工場内  
(72)発明者 田中 真樹  
千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社千葉工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブロック共重合体組成物及び熱収縮性フィルム

(57)【要約】

【目的】 ガラスボトルの被覆、印刷を施したラベル等に用いられる熱収縮性フィルムの製造に適した、透明性、剛性、耐衝撃性、耐自然収縮性等に優れた重合体組成物及び、それを用いて製造した熱収縮性フィルムを提供する。

【構成】 (I) ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーの共重合体ブロックを有するブロック共重合体と、(II) 芳香族炭化水素系重合体を含有するブロック共重合体組成物、及び該共重合体組成物を使用して製造した熱収縮性フィルム。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(I)のブロック共重合体と(I)  
I)の重合体を含有するブロック共重合体組成物。

(I) ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーの共重合体ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>、を有するブロック共重合体であって、少なくとも片末端はビニル芳香族炭化水素重合体ブロックであり、(1) ビニル芳香族炭化水素/共役ジエンモノマーの重量比が60/40~90/10で共重合されており、(2) ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素重合体のブロック率が25~90%であり  
(但し、ブロック率=(W/W<sub>0</sub>)×100、W:ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量、W<sub>0</sub>:ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体の全重量を示す)、(3) ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーの共重合体ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>において、1.2≤M<sub>2</sub>/M<sub>1</sub>≤5の関係を満たし  
(但し、M<sub>1</sub>=ブロックB<sub>1</sub>中の共役ジエンモノマーの重合体重量とビニル芳香族炭化水素の重合体重量の比であり、M<sub>2</sub>=ブロックB<sub>2</sub>中の共役ジエンモノマーの重合体重量とビニル芳香族炭化水素の重合体重量の比を示す)、且つ(4) ブロック共重合体の数平均分子量が40000~50000であることを特徴とするブロック共重合体

(II) (i) ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーのブロック共重合体(但し、(I)のブロック共重合体とは異なる)、(ii) ビニル芳香族炭化水素重合体、(iii) ビニル芳香族炭化水素/(メタ)アクリル酸エチルの共重合体、及び(iv) ゴム変性スチレン系重合体から選ばれた少なくとも一種の重合体

【請求項2】 (I)のブロック共重合体が、共役ジエンモノマーの単独重合体ブロックCを有する請求項1記載のブロック共重合体組成物。

【請求項3】 (I)のブロック共重合体が、多官能性カップリング剤によりカップリングされたものである請求項1または2記載のブロック共重合体組成物。

【請求項4】 請求項1または2または3記載のブロック共重合体組成物を延伸成形した熱収縮性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は透明性、剛性、耐衝撃性、低温延伸性及び耐自然収縮性に優れた、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーのブロック共重合体を含有するブロック共重合体組成物及びそれを延伸成形した熱収縮性フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】リビングアニオン重合により有機溶媒中でアルキルリチウムを開始剤としてビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーをブロック共重合させると、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーの組成割合及

びブロック共重合体構造の違いにより種々の物性を有するブロック共重合体が得られることが知られており、該ブロック共重合体は一般に優れた耐衝撃性と透明性を有する。そしてブロック共重合体中の共役ジエンモノマーの重合体の含有量が多いと熱可塑性エラストマーとなり、ビニル芳香族炭化水素重合体の含有量が多くなると熱可塑性プラスチックとしての特性を示す。特公昭36-19286号公報、特公昭48-4106号公報等にはこれらの種々の製造方法が公開されている。また、特公昭45-19388号公報、特公昭47-43618号公報、特公昭51-27701号公報等には多種のビニル芳香族炭化水素重合体の補強用としての用途が開示されている。

【0003】これら従来のブロック共重合体からなる熱可塑性プラスチックは、比較的透明で耐衝撃性が良好なもの耐自然収縮性に劣るため、延伸加工して熱収縮性フィルムとして使用する場合には放置している間にフィルムが大きく収縮し、所謂自然収縮してしまう。そのため、各種ボトルにラベルとして装着できない、印刷がずれる等の問題があり、この耐自然収縮性を改良した熱収縮性フィルムの開発が望まれていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上のような状況に鑑み、本発明の目的は熱収縮性フィルムの製造に適した、透明性、剛性、耐衝撃性、耐自然収縮性等に優れた重合体組成物及び、それを用いて製造される熱収縮性フィルムを開発しようとするものである。

## 【0005】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、耐自然収縮性の優れた熱収縮性フィルムを得るために鋭意検討を進めた結果、ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーとのランダム共重合体部分の比率、ビニル芳香族炭化水素重合体の含有量とブロック率及び全体の分子量を規定したブロック共重合体と、種々のビニル芳香族炭化水素系重合体を混合することによりその目的が達成されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、下記(I)のブロック共重合体と(II)の重合体を含有するブロック共重合体組成物である。

(I) ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーの共重合体ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>を有するブロック共重合体であって、少なくとも片末端はビニル芳香族炭化水素重合体ブロックであり、(1) ビニル芳香族炭化水素/共役ジエンモノマーの重量比が60/40~90/10で共重合されており、(2) ブロック共重合体に含有されるビニル芳香族炭化水素重合体のブロック率が25~90%であり  
(但し、ブロック率=(W/W<sub>0</sub>)×100、W:ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの

50

重量、 $W_0$ ：ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体の全重量を示す）、（3）ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーの共重合体ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>において、 $1.2 \leq M_2 / M_1 \leq 5$ の関係を満たし（但し、 $M_1 =$ ブロックB<sub>1</sub>中の共役ジエンモノマーの重合体重量とビニル芳香族炭化水素の重合体重量の比であり、 $M_2 =$ ブロックB<sub>2</sub>中の共役ジエンモノマーの重合体重量とビニル芳香族炭化水素の重合体重量の比を示す）、且つ（4）ブロック共重合体の数平均分子量が40000～500000であることを特徴とするブロック共重合体。

（I I）（i）ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーのブロック共重合体（但し、（I）のブロック共重合体とは異なる）、（ii）ビニル芳香族炭化水素重合体、（iii）ビニル芳香族炭化水素／（メタ）アクリル酸エステルの共重合体、及び（iv）ゴム変性スチレン系重合体から選ばれた少なくとも一種の重合体。また、本発明は、上記のブロック共重合体組成物を延伸成形した熱収縮性フィルムである。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用されるブロック共重合体（I）の製造に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等があるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。

【0008】本発明で使用されるブロック共重合体（I）の製造に用いられる共役ジエンモノマーとしては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソブレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等であるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。

【0009】上記のビニル芳香族炭化水素／共役ジエンモノマーの重量比は60/40～90/10であり、好ましくは70/30～85/15である。ビニル芳香族炭化水素／共役ジエンモノマーが60/40未満ではブロック共重合体の透明性と剛性が低下し、90/10を超えると耐衝撃性が低下して実用に供せない。

【0010】ブロック共重合体の数平均分子量は40000～500000、好ましくは80000～300000である。40000未満では樹脂の十分な剛性と耐衝撃性が得られず、また、500000を超えると加工性が低下してしまうため好ましくない。

【0011】ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックは、上記のビニル芳香族炭化水素の1種又は2種以上を重合することによって得られるが、単一のビニル芳香族炭化水素からなる重合体ブロックでも複数のビニル芳香族炭化水素からなる共重合体ブロックであってもよい。

【0012】ビニル芳香族炭化水素重合体のブロック率

は25～90重量%、好ましくは50～85重量%である。25重量%未満では透明性と剛性が低下し、90重量%を越えると耐衝撃性が低下してしまう。なお、ビニル芳香族炭化水素重合体のブロック率は次のようにして求められる。

$$\text{ブロック率} (\%) = (W/W_0) \times 100$$

（但し、W=ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量、 $W_0$ =ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体の全重量を示す）。ここでブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体の全重量は重合に供した全ビニル芳香族炭化水素の重量であり、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量は、ブロック共重合体をオゾン分解して [Y. TANAKA, et al., RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 58, 16 (1985) に記載の方法] 得たビニル芳香族炭化水素重合体成分のGPC測定（検出器として波長を254 nmに設定した紫外分光検出器を使用）において、各ピークに対応する分子量を標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量3000を越えるものをそのピーク面積より定量して求めた。

【0013】更に、ブロック共重合体（I）の最大の特徴であるビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーよりなる重合体ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、それぞれ上記記載のビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーの1種又は2種以上を重合することによって得られる。

【0014】ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>の各ブロックにおけるビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーの重合体分布は均一であってもテーパー状であってもよい。なお、ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>の形成に際し、ビニル芳香族炭化水素／共役ジエンモノマーの混合重量比には制限はないが、ブロックB<sub>1</sub>は81/19～92/8、ブロックB<sub>2</sub>は65/35～81/19であることが好ましい。

【0015】また、ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>の間には、 $1.2 \leq M_2 / M_1 \leq 5$

（但し、 $M_1 =$ ブロックB<sub>1</sub>中の共役ジエンモノマーの重合体重量とビニル芳香族炭化水素の重合体重量の比であり、 $M_2 =$ ブロックB<sub>2</sub>中の共役ジエンモノマーの重合体重量とビニル芳香族炭化水素の重合体重量の比である）の関係が必要であり、 $M_2 / M_1$ が1.2未満では耐自然収縮性に劣り、5を超えると耐自然収縮性は優れるものの耐衝撃性が悪くなる。このように、ランダム共重合部分の比率が特定範囲内にある場合に耐自然収縮性が改良されることとは従来の知見からは全く予期できないことであった。

【0016】ブロック共重合体（I）の構造は、上記の要件が満たされればいかなる形式をとることもできるが、好ましい例としては下記の様な構造を有するものが挙げられる。

- a. A-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>
- b. A-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>-A
- c. A-C-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>
- d. A-C-B<sub>2</sub>-B<sub>1</sub>
- e. A-B<sub>1</sub>-C-B<sub>1</sub>
- f. A-B<sub>1</sub>-A-B<sub>2</sub>-A
- g. A-C-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>-A
- h. A-B<sub>1</sub>-C-B<sub>2</sub>-A
- i. A-C-B<sub>1</sub>-C-B<sub>1</sub>
- j. (A-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X
- k. (A-C-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X
- l. (A-C-B<sub>2</sub>-B<sub>1</sub>-A)<sub>n</sub>-X
- m. (A-C-B<sub>2</sub>-C-B<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-X

【0017】上記構造中のAはビニル芳香族炭化水素重合体ブロックであり、Aが2つ以上ある場合は、その分子量が同一であっても異なってもかまわない。ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックAの形成に際し、ビニル芳香族炭化水素の添加量に制限はないが、全モノマー量に対し、5～40重量%であることが好ましい。

【0018】上記構造中のB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>は、前記したようにビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーによる重合体ブロックである。

【0019】上記構造中のCは共役ジエンモノマーの重合体ブロックであり、前記の共役ジエンモノマーを重合することによって得られるが、単一の共役ジエンモノマーの重合体であっても複数の共役ジエンモノマーの共重合体であってもよい。また、Cが2つ以上ある場合は、その分子量が同一であっても異なってもかまわない。ブロックCの形成に際し、共役ジエンモノマーの添加量に制限はないが、全モノマー量に対し、1～15重量%であることが好ましい。

【0020】上記構造中のXは多官能カッピング剤の残基、又は、開始剤として用いられる多官能有機リチウム化合物の残基であり、nは2～4の整数である。本発明において用いられる多官能カッピング剤としては、四塩化ケイ素、エポキシ化大豆油、有機カルボン酸エステル等が挙げられ、多官能有機リチウム化合物としては、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウム等が挙げられる。

【0021】次に、本発明のブロック共重合体(I)は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンモノマーを重合することにより製造できる。

【0022】有機溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。

【0023】有機リチウム化合物としては、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、前記の多官能有機リチウム化合物等が使用できる。

【0024】ブロック共重合体(I)のビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンモノマーは、前記モノマーをそれぞれ1種又は2種以上選んで重合に用いることができる。

【0025】ブロック共重合体(I)の分子量は、モノマーの全添加量に対する開始剤の添加量により制御できる。

【0026】ブロック共重合体(I)のブロック率は、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーを共重合させる際のランダム化剤の添加量により制御できる。

【0027】ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン(THF)が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。適当なエーテル類としてはTHFの他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられ、アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの外、環状アミン等が挙げられ、その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等がランダム化剤として挙げられる。

【0028】ランダム化剤の添加量は、全仕込モノマー100重量部に対し、0.001～10重量部が好ましい。また、添加時期は重合反応の開始前でも良いし、ブロックB<sub>1</sub>及びB<sub>2</sub>部の重合前でも良い。また、必要に応じ追加添加することもできる。

【0029】その他に、機械的にビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーを重合缶に連続フィードするか、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーを重合缶に交互に少量ずつ分添することによってもブロック率は制御できる。

【0030】本発明で使用する(I I)の重合体は、(i)ビニル芳香族炭化水素と共にジエンモノマーのブロック共重合体(但し、(I)のブロック共重合体とは異なる)、(ii)ビニル芳香族炭化水素重合体、(iii)ビニル芳香族炭化水素/(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、及び(iv)ゴム変性スチレン系重合体から選ばれた少なくとも一種の重合体である。

【0031】(i)のブロック共重合体は、ビニル芳香

族炭化水素／共役ジエンモノマーの重量比が60／40～90／10で重合したものが用いられる。数平均分子量は特に制限はないが、40000～500000が好ましい。このブロック共重合体は、前述のブロック共重合体(I)と同様、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として重合することによって製造でき、その際の有機溶媒、開始剤、ビニル芳香族炭化水素、共役ジエンモノマー、ランダム化剤及びカップリング剤には前記のものが用いられる。

【0032】このブロック共重合体の構造は、上記要件が満たさればいかなる形式をとることもできるが、好ましい例として、下記の構造を有するものが挙げられる。

- n. A-B<sub>1</sub>
- o. A-B<sub>2</sub>
- p. A-B<sub>1</sub>-A
- q. A-C-B<sub>1</sub>
- r. A-C-B<sub>2</sub>-A
- s. A-B<sub>1</sub>-C-B<sub>1</sub>
- t. A-B<sub>1</sub>-C-B<sub>1</sub>-A
- u. A-C-B<sub>1</sub>-C-B<sub>1</sub>
- v. A-C-B<sub>1</sub>-C-B<sub>1</sub>-A
- w. (A-B<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-X
- x. (A-C-B<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X
- y. (A-C-B<sub>2</sub>-A)<sub>n</sub>-X
- z. (A-C-B<sub>1</sub>-C-B<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-X

の様なランダム部をもった構造のもの、あるいは、

- a'. (A-C)<sub>n</sub>
- b'. (A-C)<sub>n</sub>-A
- c'. (A-C)<sub>n</sub>-X
- d'. (A-C-A)<sub>n</sub>-X

の様な完全ブロック構造のものが挙げられる。

【0033】(ii)のビニル芳香族炭化水素重合体としては、前記のビニル芳香族炭化水素の単独重合体または2種以上の共重合体が用いられる。特に一般的なものとしてポリスチレンが挙げられる。

【0034】(iii)のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体は(I)のブロック共重合体と混合した際にも透明性が保たれるものであり、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルを重合することによって得られる。

【0035】(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸(2-エチル)ヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸(2-ヒドロキシ)エチル等が挙げられる。

【0036】上記の共重合体は、ビニル芳香族炭化水素/(メタ)アクリル酸エステルの重量比が、5/95以上であり、好ましくは40/60以上であり、更に好ま

しくは70/30以上であるモノマー混合物を重合して得られる。

【0037】(iv)のゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共に重合可能なモノマーと各種エラストマーとの混合物を重合することによって得られる。ビニル芳香族炭化水素としては前記のものが用いられ、これと共に重合可能なモノマーとしては、α-メチルスチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルなどが用いられる。また、エラストマーとしては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー、クロロブレンゴム、天然ゴムなどが用いられる。特に好ましいゴム変性スチレン系重合体としては、ゴム変性耐衝撃性スチレン樹脂(HIPS)が挙げられる。

【0038】本発明において、重合体(I)/重合体(II)の重量比は99.5/0.5以下が好ましい。重合体(II)の(i)は剛性並びに耐衝撃性の改良に用いられ全配合量中5～95重量部が好ましく、さらに好ましくは、10～70重量部である。重合体(II)の(ii)及び(iii)は剛性の改良に用いられ全配合量中5～70重量部が好ましく、さらに好ましくは、10～40重量部である。また、重合体(II)の(iv)は剛性並びに耐衝撃性の改良に用いられ全配合量中0.5～20重量部が好ましく、さらに好ましくは0.5～10重量部である。なお、フィルムの滑性改良に用いられる場合には0.5～5重量部の添加量で良い。

【0039】本発明に示したブロック共重合体を各分野で有効に活用するためには、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、各種安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料等が挙げられる。

【0040】上記の安定剤としては2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリス(2-ニルフェニル)オクタフルオロスルホン酸等の磷系酸化防止剤などが挙げられる。ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば、脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪族アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの添加剤はブロック共重合体に対して5重量%以下の範囲で使用することが好ましい。

【0041】本発明の組成物は、重合体(I)と重合体(II)を混合することによって得られるが、その混合方法は公知のいかなる方法でも良い。例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー及びVブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に押出機で溶融してペレット化してもよい。なかでも溶融混合が好ましい。また、重合体溶液同志を混合した後、溶剤を除去する方法も用いることができる。

【0042】本発明の熱収縮性フィルムは、本発明のブロック共重合体樹脂組成物を用い公知のTダイ法、チューブラ法などで押し出したシートまたはフィルムを一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得ることができる。一軸延伸の例としては、押し出されたシートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時または別々に延伸する方法等が挙げられる。

【0043】本発明において、延伸温度は60～120℃が好ましい。60℃未満では延伸時にシートやフィルムが破断してしまい、また、120℃を越える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍未満では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は80℃において20%以上必要である。20%未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまい好ましくない。なお、フィルムの厚さは10～300μmが好適である。

【0044】本発明の熱収縮性フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール等が特に好適であるが、その他に包装フィルム等にも適宜利用することができる。

#### 【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 【0046】ブロック共重合体(I) P1, P3～P8の製法

シクロヘキサン中、n-ブチルリチウムを開始剤、テトラヒドロフランをランダム化剤として、スチレンとブタジエンを重合し、表1及び2に示すような構造上の特徴をもつA-C-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>型ブロック共重合体を製造した。なお、数平均分子量(Mn)はn-ブチルリチウムの添加量で、ブロック率はテトラヒドロフランの添加量で各々調整した。例えば、ブロック共重合体P1は次のようにして製造した。100リットルの重合缶に65リットルのシクロヘキサンと8.5gのテトラヒドロフラン及び3.4kgのスチレンを仕込み攪拌を行いながら30℃にて125ccのn-ブチルリチウム(10%シク\*

\* ロヘキサン溶液)を添加後、昇温を行い、40分間重合させた。次に、ブタジエン740gを添加し、40分間重合させた。次にスチレン7.26kgとブタジエン940gを添加し、40分間重合させた。次にスチレン7.26kgとブタジエン2.81kgを添加し、40分間重合させた。その後、重合液に過剰のメタノールを添加し重合を停止させ、溶媒除去、乾燥させて目的のブロック共重合体を得た。

#### 【0047】ブロック共重合体(I) P2の製法

10 ブロック共重合体の構造が(A-C-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-X型のブロック共重合体を製造し、その構造上の特徴を同じく表1に示した。具体的には、A-C-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>までの重合終了後、使用したn-ブチルリチウムに対して1/4モルの四塩化ケイ素を添加してカップリング反応をさせることにより製造した。

#### 【0048】実施例1～8及び比較例1～10

表3に示した重合体を重合体(I I)として、表4及び5の配合処方に従ってブロック共重合体樹脂組成物を製造した。各ブロック共重合体樹脂組成物の射出成形品物性、フィルム製膜時の延伸可能最低温度、及び得られたフィルムの自然収縮率を同じく表4及び5に示した。なお、フィルムは、先ず210℃で厚さ0.2mmのシートを押し出し成形し、その後、(株)東洋精機製作所製二軸延伸装置を用い、95℃で4倍に横一軸延伸することによって作成した(厚さ約50μm)。比較例5及び9以外は良好なフィルムを得ることができ、フィルムは全て80℃で20%以上の熱収縮率を示した。表4及び5に示した物性より、本発明のブロック共重合体樹脂組成物は、透明性、剛性、耐衝撃性、低温延伸性、及び耐自然収縮性に優れることがわかる。

【0049】なお、物性の測定は下記の方法によった。

(1) 疊り度: ASTM-D-1003に準拠(試験片厚さ2mm)して測定した。

(2) 引張弾性率: JIS K-6871に準拠して測定した。

(3) Izod衝撃強度: JIS K-6871に準拠して測定した。

(4) 自然収縮率(%): 延伸フィルムを40℃で7日間放置し、自然収縮率(%) = ((L<sub>1</sub> - L<sub>2</sub>) / L<sub>1</sub>) × 100 (但し、L<sub>1</sub>: 放置前の長さ(延伸方向)、L<sub>2</sub>: 放置後の長さ(延伸方向)を示す)により算出した。

#### 【0050】

【表1】

11

12

	ブロック共重合体			
	P1	P2	P3	P4
スチレン含有量(重量%)	80	85	80	80
$M_2 / M_1$	3	3.5	1	7
数平均分子量( $M_n$ )	168000	187000	171000	182000
スチレンブロック率(%)	84	85	77	83

【0051】

【表2】

	ブロック共重合体			
	P5	P6	P7	P8
スチレン含有量(重量%)	80	80	92	55
$M_2 / M_1$	2.5	4.5	3.5	4
数平均分子量( $M_n$ )	35000	178000	189000	168000
スチレンブロック率(%)	82	93	90	71

【0052】

【表3】

重合体番号	重合体構造	数平均分子量 (M <sub>n</sub> )	重合体組成
a	A-C-B <sub>2</sub>	170000	ブタジエン 25重量%
b	A-C-B <sub>1</sub> -C-B <sub>1</sub>	200000	ブタジエン 20重量%
c	ポリスチレン	114000	ブタジエン 0
d	メタクリル酸メチル- スチレン共重合体	105000	メタクリル酸メチル 22重量%
e	アクリル酸n-ブチル- スチレン共重合体	154000	アクリル酸n-ブチル 12重量%
f	HIPS	110000	ブタジエン 7 重量%

【0053】

【表4】

配合物性	100%共重合体の種類と配合量(重量部)	実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
配合剤マーの種類と配合量(重量部)	a 35 d 20 f 2 c 15 b 30 a 25 c 20 e 15								
柔り度 (%)	1.4	2.0	4.8	3.0	3.1	4.9	1.5	1.8	
引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	13000	17500	15600	17100	19100	16300	18600	17600	
Izod衝撃強度 (kg·cm/cm)	2.2	2.2	2.8	2.1	2.0	2.3	2.0	2.1	
延伸可能最低温度 (°C)	80	85	80	80	85	80	85	80	
自然収縮率 (%)	1.7	0.9	1.5	1.0	0.8	1.1	0.9	0.8	

【0054】

【表5】

		比較例																				
		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		
配 合	ブロック共重合体の種類と配合量(重量部)	P3	80	P4	80	P5	80	P6	80	P7	80	P8	80	P6	80	P1	3	P1	20	P1	70	
	配合剤マの種類と配合量(重量部)	c	20	c	20	c	20	c	20	c	20	c	20	d	20	a	97	d	80	e	5	
																		f	25			
物 性	疊り度 (%)	3.7	1.1	3.1	2.0	1.0	4.8	2.0	1.5	1.3	85											
	引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	14600	19300	13500	18500	21000	11200	18400	11900	26200	16800											
	Izod衝撃強度 (kg・cm/cm)	1.9	1.5	1.4	1.1	1.1	3.4	1.2	2.0	1.2	3.6											
	延伸可能最低温度 (°C)	85	95	90	95	脆く化 不可	75	95	80	脆く化 不可	85											
	自然収縮率 (%)	2.7	0.7	0.7	0.8		2.9	0.8	2.6													

## 【0055】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体組成物は透明性、剛性、耐衝撃性、及び耐自然収縮性に優れるため、ガラスボトル等、破壊時に飛散しやすい物品の被覆や、各種印刷を施したラベル用熱収縮フィルムに適している。また、低温延伸性にも優れるため、低温での収縮及\*

\* び高温での短時間収縮が可能であり、熱に弱い生鮮食料品やプラスチック成形品等の包装にも適する。その他、射出成型、射出中空成型等が可能であり、また、押出成型、インフレーション成型等によりフィルム／シートに成型し、そのまま、もしくは真空圧空成型等の2次加工を施して種々の用途に使用できる。

フロントページの続き

(72) 発明者 中澤 仁

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学  
工業株式会社千葉工場内

THIS PAGE BLANK (USPTO)